AMEA-nın Xəbərləri (biologiya elmləri), cild 64, №5-6, səh. 74-79 (2009)

Экстракционная Очистка Нефтезагрязнненной Почвы и Микробное Разложение Углеводородов

К.С. Гасанов, Ф.З. Абдуллаев, Н.М. Исмаилов
Специальное конструкторское технологическое бюро по комплексной переработке минерального сырья НАНА, пр. Г. Джавида 31, г. Баку AZ 1143, Азербайджан
Институт Микробиологии НАНА, Патамдартское шоссе 40, г. Баку AZ 1073 , Азербайджан

С целью улучшения физических свойств нефтезагрязненный почвы, восстановления её репродуктивной способности воспроизводства биомассы и улучшения почвенной экологии апробировано проведение восстановительных мероприятий в два этапа. На первом этапе, в процессе экстракционной очистки с использованием органического растворителя и воды из загрязненной почвы извлекается основная часть нефтезагрязнителя (97-99 %), а на втором этапе производится полная очистка почвы микробным разложением его остататочной части.

Ключевые слова: *почва, нефтезагрязнение, рекультивация, экстракция, биоразложение*

ВВЕДЕНИЕ

Нарушения в технической и экологической политике, связанные с недостаточным учетом экологических последствий от начала нефтедобычи на Абшеронском полуострове и до наших дней привели к нефтезагрязнению более 20 тыс. гектаров земель (Алиев и др., 1979).

Кризисные явления, отмечаемые в развитии современной экологической ситуации в Каспийском регионе диктуют принятие неотложных мер по очистке нефтезагрязненных земель. Рекультивация нефтезагрязненных земель Абшеронского полуострова включена в национальной план Действий по Охране Окружающей Среды Азербайджанской Республики, разработанный совместно со специалистами Всемирного Банка (Сираджов, 2001).

Для улучшения физических свойств нефтезагрязненной почвы полуострова Абшерон, восстановления ее репродуктивной способности воспроизводства биомассы и улучшения почвенной экологии в Национальной Академии Наук Азербайджанской Республики проводятся исследования с целью изучения эволюционных изменений свойств нефтезагрязнителя и составляющих нефтезагрязненного горизонта почвенного профиля, находящихся в долговременном контакте. При анализе результатов этих исследований высвечивается критическая ситуация в экологии Абшерона и глубокие необратимые изменения свойств самих участников за рассматриваемый период (промежуток времени до 80 лет фиксации ситуации).

Так, нефтезагрязнитель за время долгого пребывания в почве, сохраняя свою энергетическую ценность, качественно изменился с потерей легких фракций и приобретением в своем составе новообразованных, смолистых веществ.

За то же время мелкозем загрязненного почвенного профиля с потерей питательных веществ растений, органо-минеральных частиц и почвенно–поглощающего комплекса теряет способность воспроизводства биомассы даже после очистки от нефтезагрязнителя любыми физико-химическими методами извлечения.

В связи с изложенным, рекультивация нарушенных земель, восстановление их плодородия, помимо использования приемов физико-химического извлечения нефти, требует привлечения специальных мероприятий (Киселев, 1961).

В этой связи с целью улучшения физических свойств нефтезагрязненной и очищенной почвы и обогащения её, элементами питания растений нами апробировано проведение восстановительных мероприятий в два этапа. На первом этапе предусматривается извлечение остаточных нефтепродуктов из нефтезагрязненной почвы в процессе экстракции с использованием органического растворителя и воды в качестве экстрагентов.

На втором этапе для придания плодородия очищенной почве предусматривается использование интенсивных биотехнологий, либо комплекса приемов агротехники и достижений агрохимии.

В варианте использования биотехнологий на первом этапе в процессе экстракционной

очистки из загрязненной почвы извлекается 97-99% нефтезагрязнителя с дальнейшей её полной очисткой на втором этапе в процессе микробного разложения остатков нефти бактериальными культурами, сохранившимися после техногенного воздействия на первом этапе.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Экстракцию нефти из нефтезагрязненной земли на первом этапе проводили на опытной установке НАН Азербайджанской Республики.

Основой технологии экстракционной очистки является экстракция нефти из измельченной породы органическим растворителем и водой (Hasanov və Abdullaev, 2002).

Микробное разложение остатков нефти после экстракционной очистки проводили в Институте Микробиологии НАНА в оптимальных условиях благоприятных для жизнедеятельности микроорганизмов, содержащихся в самой почве после экстракции. В почву вносили растворы солей азота, фосфора, микроэлементов; почву рыхлили 1-2 раза в неделю для улучшения аэрируемости очищаемых почво–грунтов; поддерживали постоянное увлажнение путем искусственного полива. Контрольные почвы не обрабатывали.

Результаты экспериментов по поддержанию благоприятных условий жизнедеятельности углеводородокисляющих микроорганизмов для биоразложения остатков нефти в проэкстрагированной почве с определением её фитотоксичности и численности микроорганизмов представлены в таблицах 1-2.

Таблица 1. Нефтесодержание исходной почвы до и после очистки её методами экстракции и микробного разложения

№ образцов	Место отбора образцов	Нефтесодержание, %			
		До экстракции	После экстракции	После биоочистки через два месяца	После биоочистки через шесть месяцев
1	Маштага	17,4	0,7	0,44	0,08
2	Бузовны	53,1	2,1	0,63	0,09
3	Балаханы	8,1	0,9	0,36	0,05
4	Бузовны	7,9	0,74	0,53	0,04

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из результатов приведенных экспериментов наблюдается стабильное снижение фитотоксичности почв на примере образцов, отобранных из разных регионов полуострова Абшерон, за период, равный шести месяцам биохимической деградации остатков нефти.

В течение отмеченного периода биохимической очистки численность микроорганизмов, способных разлагать нефтяные углеводороды, на 1-2 порядка увеличилась, по сравнению с их численностью в образцах после экстракционной очистки с одновременным резким уменьшением подавления роста семян.

При этом остаточное нефтесодержание почвы достигает фонового (~0,05 %), согласующееся с рекомендациями Министерства экологии и природных ресурсов Азербайджанской Республики по ПДК содержания углеводородов в почвах.

Количественными экспериментами на примере очистки образцов почвы, отобранных из разных регионов полуострова Абшерон, показано, что после извлечения нефти с использованием органического растворителя и воды на первом этапе в почве сохранились углеводородоокисляющие бактерии численностью ~10^3 ед/г, а в течение периода биохимической очистки почвы, равном шести месяцам, на втором этапе, численность микроорганизмов на 3-4 порядка увеличилась. При этом снижаются нефтесодержание до фонового уровня и фитотоксичность почвы с уменьшением подавления роста семян.

Полученные благоприятные результаты экспериментов по проведению рекультивации с промежуточным кратковременным воздействием на первом этапе рекультивации органических растворителей на почвенные микроорганизмы не входят в противоречие с опубликованными результатами исследований о пагубном влиянии на них легких углеводородов нефти (Пиковский, 1988; Пиковский и др., 2003). Полученные нами результаты экспериментов лишь дополняют известные и демонстрируют неодно-

родность почвенных микроорганизмов по степени их защищенности.

Как известно, в почвах микроорганизмы обитают в поровых растворах, либо в адсорбированном состоянии на поверхности твердых частиц. В почвенном растворе обнаруживаются разнообразные микроорганизмы, представляющие различные физиологические и систематические группы; количество их колеблется от десятков тысяч до миллиона в 1 мл воды. В тоже время 1 г почвы может поглотить до нескольких миллиардов микроорганизмов (Звягинцев, 1977), при этом последние адсорбируются на всех поверхностях независимо от природы минералов и почвы.

Таблица 2. Фитотоксичность почв и численность микроорганизмов после очистки нефтезагрязненной земли

№ п/н	Место отбора образцов	Характеристика очистки	Кол-во высеяных семян	Число проростков через 48 час, шт	Подавление роста семян по сравнению с контролем, %	Численность нефтеокисляющих микроорганизмов, титр.
1	Маштага	После экстракционной очистки	20	9	45	$1x10^4$
		После биоочистки через шесть месяцев	20	14	15	$3x10^6$
2	Бузовны	После экстракционной очистки	20	4	80	$1x10^4$
		После биоочистки через шесть месяцев	20	13	25	$2,3x10^7$
3	Балаханы	После экстракционной очистки	20	8	55	$1,2x10^3$
		После биоочистки через шесть месяцев	20	14	18	$3,2x10^7$
4	Бузовны	После экстракционной очистки	20	10	40	$1x10^5$
		После биоочистки через шесть месяцев	20	13	20	$3,5x10^7$
5	контроль	Дистилированная вода	20	17	0	—

Наличие на твердых поверхностях адсорбционных центров различной природы – обменных катионов, поверхностных кислородов и гидроксильных групп (Киселев, 1961) делает поверхность частиц почвы энергетически неоднородной. Так, в суглинке, состоящем из кварца, кремнезема, аморфного SiO_2 различной дисперсности, гидрослюды и монтмориллонита активными центрами сорбции могут быть: атомы кислорода минералов кремнезема, кварца, аморфного SiO_2 а также атомы кислорода тетраэдрических сеток монтмориллонита и гидрослюды; группы ОН полимерных кремниевых кислот, образующихся на поверхности зерен кварца, кремнезема, аморфного SiO_2 и группы ОН на гранях и на изломах частиц глинистых минералов (Панасевич и др., 1968).

На поверхности минеральных частиц почвы активные центры формируют мозаичность из гидрофильных и гидрофобных участков, на которых может происходить избирательная сорбция. Исходя из этого, молекулы углеводородов нефти сорбируются гидрофобными группами на гидрофобных участках поверхности, а полярные молекулы воды сорбируются на гидрофильных участках поверхности.

В этой связи для монтмориллонита следует разграничить внешнее адсорбционное пространство (внешняя поверхность, ограничивающая размер частицы) и внутреннее адсорбционное пространство (внутренняя поверхность между слоями частицы). При этом молекулы неполярных адсорбатов (углеводороды) адсорбируются только на внешней базальной поверхности кристаллов (Сираджов, 2001; Hasanov və Abdullaev, 2002). Молекулы же полярных адсорбатов (вода) внедряются в межпакетное пространство и

раздвигают пакеты, используя не только внешнее, но и внутреннее адсорбционное пространство (Barrer and Leod, 1954).

Избирательная сорбция поверхности минеральных частиц присуща также и микроорганизмам, наделанных мозаичной структурой поверхности клеток. Адсорбция большинства культур на гидрофобных поверхностях означает, что поверхность клеток содержит неполярные участки (Звягинцев, 1977), а на гидрофильных участках адсорбируются клетки микроорганизмов полярными участками своей поверхности.

В (Звягинцев, 1965) были проведены наблюдения за развитием микроорганизмов, использующих различные сорта нефти, керосина, вазелиновое и парафиновое масла, а также твердый парафин. С помощью накопительной культуры из почвы были выделены бактерии, которые хорошо развивались на указанных углеводородах, о чем можно было судить по резкому увеличению количества клеток и биомассы, а также по интенсивному потреблению кислорода. Изучали адсорбцию клеток на поверхности капель жидких углеводородов и на поверхности частиц твердых углеводородов. Поверхность капель углеводородов оказывалась покрытой почти сплошным слоем клеток способных использовать углеводороды. Введение в среду адсорбентов (кварцевый песок) приводило к увеличению интенсивности дыхания, что связано с увеличением поверхности контакта. В среде с адсорбентом количество клеток было примерно в 10 раз больше и интенсивность дыхания превосходила контрольный вариант в 7,2 раза.

Таким образом, при использовании микроорганизмами углеводородов адсорбция выступает как приспособительный признак и является необходимым условием их существования.

Исходя из изложенного можно сделать вывод о том, что микроорганизмы почвы могут находиться в свободном объеме почвенного раствора и в адсорбированном состоянии на гидрофильных и гидрофобных участках поверхности частиц, используя воду, локализованную на гидрофильных участках, и нефть, при попадании ее в почву, локализованную на гидрофобных участках.

Состояние воды в почве зависит от характера её связи с твердой частью. В этом отношении вода в почве находится в свободном и в связанном виде. В основе механизма «связывания» воды лежат процессы физической адсорбции с участием активных центров поверхности минералов с использованием водородных, ион - дипольных и диполь - дипольных взаимодействий. При гидратации поверхности частиц образуется граничный слой жидкости с особой структурой, отличной от структуры жидкости в объеме (Дерягин, 1973).

Наличие силового поля поверхности минералов обуславливает повышенную ориентацию молекул воды вблизи поверхности, что придает структуре связанной воды большую упорядочность. По мере удаления от поверхности минерала структура связанной воды становится менее упорядочной и постепенно переходит в структуру свободной воды.

Изменение структуры прочносвязанной воды вызывает изменение её свойств по сравнению со свойствами свободной воды (Андрианов, 1946). Одним из важных свойств связанной воды является её пониженная растворяющая способность, вплоть до полного её исчезновения (Думанский, 1960).

В (Дерягин, 1939) была разработана теория, основанная на рассмотрении поля поверхностных сил, выталкивающих молекулы растворенного вещества из граничного слоя.

Исходя из выше изложенного, становится понятной неоднородность почвенных микроорганизмов по степени защиты от пагубного воздействия на них углеводородов легких фракций нефти. Защита части микробного сообщества обеспечивается свойствами физически адсорбированной пленки воды, ограждающей гидрофильную поверхность с адсорбированными на ней микроорганизмами от молекул вредного растворителя.

В то же время гидрофобная поверхность, с расположенными на ней нефтезагрязнителем и другой частью адсорбированных микроорганизмов, доступна для растворителя, который в процессе вытеснительной десорбции, очищая поверхность, вытесняет нефтезагрязнитель, оказывая пагубное влияние на микроорганизмы, локализованные на гидрофобной поверхности.

Пагубное влияние оказывает органический растворитель также на микроорганизмы, обитающие в объеме почвенного раствора, в порах и капиллярах. В этом случае степень губительного воздействия легких углеводородов (органического растворителя) будет определяться растворимостью его в воде и уровнем его ядовитости.

ВЫВОДЫ

- Двухэтапный метод очистки нефтезагрязненной почвы, включающий в себя экстракцию нефти органическим растворителем и водой на первом этапе и использование приемов интенсивных биотехнологий на втором, является вполне приемлемым для восстановления нефтезагрязненной почвы полуострова Абшерон.
- Защита части почвенных микроорганизмов от пагубного воздействия на них легкого органического растворителя на первом этапе рекультивации обеспечивается свойствами физически адсорбированной пленки прочносвязанной воды, ограждающей гидрофильную поверхность минералов почвы с адсорбированными на ней микроорганизмами и препятствующей проникновению к ней молекул вредного растворителя в силу потери своей растворяющей способности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алиев Г.А., Будагов Б.Ш., Ширинов Н.Ш. (1979) Природные условия и ресурсов Абшерона. Баку, Елм: 146-148.

Андрианов П.И. (1946) Связанная вода почв и грунтов. Труды института мерзловедения им. В. А. Обручева **3:** 5-136.

Дерягин Б.В. (1939) Коллоид. Журн. **5(4):** 605 с.

Дерягин Б.В. (1973) Успехи коллоидной химии: с. 30.

Думанский А.В. (1960) Лиофильность дисперсных систем: с. 212.

Звягинцев Д.Г. (1965) «Биологические науки» **3:** 173-177.

Звягинцев Д.Г. (1977) Взаимодействие микроорганизмов с твердыми поверхностями, с.122.

Звягинцев Д.Г. (1977) Взаимодействие микроорганизмов с твердыми поверхностями. с. 31.

Исмайлов Н.М., Удовиченко Т.И., Мамедяров М.А. (1999) АХН, **4:** с. 45.

Киселев А. В. 1961, Ж. физ. хим., 35, с. 233

Панасевич А.А., Овчаренко Ф.Д., Никитина Г.М. (1968) В сб «Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем»: с. 227.

Пиковский Ю.И. (1988) В сб. «Восстановление нефтезагрязненных почвеннных систем», Москва, Наука: с. 8.

Пиковский Ю.И., Геннадиев А.Н., Чернянский С.С., Сахров Г.Н. (2003) Почвоведение **9:** с. 1135.

Рахимов А.А., Муминов С.З., Арипов Э.А. (1973), Ж. физ. хим. **47:** 489 с.

Сираджов А.А. (2001) Экономика, Экология, Энергетика **1(8-9):** с. 128.

Цицишвили М.А., Шукарашвили М.С., Барнабашвили Д.Н. (1967) Сб. Природные сорбенты: с. 46.

Barrer R.M., Mc Leod D.M. (1954) Trans. Faraday Soc. **50:** 980 p.

Hasanov G.S., Abdullaev F.Z. (2002) Rehabilitation oil contaminated soils. The second International on Ecological chemistry, October 11-12, Chisinau,Republic of Moldova: pp. 158-159.

Q.S. Həsənov, F.Z. Abdullayev, N.M. İsmaylov

Neftləçirklənmiş Torpaqların Ekstraksiyayla Təmizlənməsi və Karbohidrogenlərin Mikroorqanizmlərlə Parçalanması

Neftləçirklənmiş torpaqların fiziki xassələrini yaxşılaşdırmaq, onun biokütlə hasili qabiliyyətini bərpa etmək və torpaq ekologiyasını yaxşılaşdırmaq üçün bərpa tədbirlərinin iki mərhələdə aparılması sınaqdan çıxarılmışdır. Birinci mərhələdə, üzvi həllədicidən və sudan istifadə etməklə ekstraksiyayla təmizləmə prosesində çirklənmiş torpaqdan neftçirkləndiricisinin əsas hissəsi (97-99 %) çıxarılır, ikinci mərhələdə isə onun qalıq hissəsini mikrobla parçalamaqla torpağı tam təmizləyirlər.

G.S. Hasanov, F.Z. Abdullaev, N.M. Ismailov

Extraction Refinement Oily of Soil and Microbe Decomposition of Hydrocorbons

With the purpose of improving the physical substances of oily soil, rehabilitation of its ability to reproduce the biomass and improving the soil ecology, the conduction of a two - stage recovery arrangements is tasted. During the first stage, the major part of the oil pollutant (97-99 %) is extracted from the soil by means of organic solvent and water as a process of extract ional refinement, and complete refinement of the soil by means of microbe decomposition is carried out on the second stage.